

VŠB – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA

Hornicko-geologická fakulta

Úprava surovin a recyklace

Demetalizace a dekontaminace odpadních vod z výrobní parciální oxidace

**The Removal of Metals and Decontamination of Sewage
Water from Partial Oxidation Plant**

Diplomová práce

Autor:

Bc. Iveta Scholzová

Vedoucí diplomové práce:

Doc. Ing. František Tichánek, Dr.

Datum zadání:

31. 10. 2008

Datum odevzdání:

30. 4. 2009

Most 2009

PROHLÁŠENÍ

- Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.
- Byla jsem seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Mostě dne 30. 4. 2009

Bc. Iveta Scholzová

ANOTACE

Diplomová práce navazuje na téma mé bakalářské práce, která se věnovala produktům a odpadům vznikajícím při úpravě ropy. Vzhledem k množství odpadních vod jsem se zaměřila na možnosti jejich dekontaminace a demetalizace a následnému využití maximálního objemu těchto vod přímo v místě vzniku.

Hlavní část je věnována experimentálním zkouškám - jejich postupům a vyhodnocení. Následně jsou navrženy některé možné varianty pro využití těchto vod i s případným technicko-ekonomickým posouzením využití v praxi.

ANNOTATION

My Diploma paper is connected with the topic of my Bachelor paper which was devoted to by- products and wastes rising from the oil preparation. With a view to the quantity of sewage water I focused to possibilities of their decontamination and demetallization and the maximum subsequent use of this water capacity in the source directly.

The main part of the paper is devoted to experimental tests – their procedures and an evaluation. Some other possible alternates of this type water using and eventually technical economic examination of field usage are brought out consequently.

OBSAH

1	Úvod	1
2	Teoretická část.....	3
2.1	Provoz výroby parciální oxidace	3
2.2	Parciální oxidace.....	3
2.3	Odpadní voda z výroby POX.....	5
3	Detoxikace a demetalizace odpadních vod- sledované závislosti a cíle experimentálních zkoušek.....	7
4	Postupy a výsledky poloprovozních zkoušek	9
4.1	Příprava vzorku a metoda stanovování obsahu kovů ve vzorku	9
4.2	Hodnocení odpadních vod z POX a jejich detoxikace.....	10
4.3	Dekontaminace odpadních vod z POX	12
4.3.1	Vliv typu odpadních vod na sedimentaci kalu	12
4.3.2	Vliv typu flokulantu a typu odpadních vod na účinnost procesu	16
4.3.3	Vliv množství flokulantu na účinnost procesu	18
4.3.4	Vliv kontaktní doby flokulant - kontaminovaná voda na účinnost procesu	20
4.3.5	Zkoušky odstranění vanadu a niklu po částečné simulaci procesu odčpavkování	21
4.3.6	Množství kalů vzniklých při srážení kovů	23
4.3.7	Příprava vápenného mléka ze sazové vody	24
5	Navržení variant řešení zpracování přebytku odpadních vod z POX.....	27
5.1	Aplikační využití technologií	27
5.2	Variety řešení zpracování přebytku odpadních vod	27
5.3	Technické zhodnocení navržených variant	30
6	Závěr.....	35

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

POX	parciální oxidace
FWK	sazové vody
WFC	kyanidové vody
ČOV	čistička odpadních vod
BIČ	biologická čistírna
AAS	atomová absorpční spektroskopie

1 Úvod

Petrochemický průmysl se zabývá úpravou a zpracováním ropy a zemního plynu na využitelné produkty a materiály. Nejvýznamnějším rafinérským podnikem v ČR je skupina UNIPETROL, a.s., pod kterou se v roce 2007 sloučily společnosti CHEMOPETROL, a.s., UNIPETROL RAFINÉRIE a.s. a UNIPETROL RPA, s.r.o. Jejich hlavními rafinérskými produkty jsou : automobilový benzin, motorová nafta, lehký topný olej, letecké palivo, asfalty, LPG atd. a hlavními petrochemickými produkty pak benzen, etylen, propylen, močovina, čpavek apod.

Samotná úprava ropy probíhá v několika krocích. Nejprve se jedná o odsolování ropy, čímž se sníží podíl chloridů, síranů sodíku, vápníku a hořčíku. Odsolováním předcházíme ucpávání pórů katalyzátorů, usazování v potrubích, pecích a ventilech (což by zhoršilo přenos tepla, funkčnost zařízení a korozi). Poté se ropa rozdestiluje při mírně zvýšeném tlaku cca 0,15 MPa atmosférickou destilací v jedné nebo několika kolonách na jednotlivé frakce:

- těžký benzin
- petrolej
- plynový olej
- mazut

Do vakuové kolony, kde následuje vakuová destilace se zpracovává ropný zbytek atmosférické destilace, tedy mazut. Při tlaku 2-10 kPa vznikají za teploty 360- 600 °C další frakce:

- těžký plynový olej
- olejové destiláty I, II, III
- asfalt

Vzhledem k tomu, že při zpracování suroviny vzniká nedostatek lehkých, ale přebytek těžkých frakcí, je vhodné dále upravovat frakce vakuové destilace a to procesy štěpení, které nazýváme krakování. Tyto procesy lze rozdělit na termické, katalytické a hydrogenační katalytické. Destiláty z destilace nebo krakování bývají často zakaleny, mají nepříjemný zápach a také příměsi, jež způsobují kyselou reakci (např. sirné, dusíkaté organické sloučeniny z ropy, pryskyřice apod.), proto je třeba podrobit je rafinaci. Podle

potřeby pak mohou následovat další procesy- např. izomerace (zvyšuje oktanové číslo lehkého benzínu), reformování nebo odparafinování.

Z uvedeného přehledu jednotlivých úpravářenských procesů je zřejmé, že rafinérie ropy nejsou jen průmyslová centra zpracovávající velká množství surovin a vyrábějící velká množství produktů nejen co do počtu druhů, ale i do množství objemu. Jedná se však také o oblast průmyslu, která hojně spotřebovává pro své postupy a procesy ohromné množství energie a také vody. (např. v roce 2007 to představovalo v rámci celého Unipetrolu 24,9 mil.m³ vody a 21,6 GJ energie za rok).

Během rafinérských procesů, při skladování a přepravě může docházet k uvolňování emisí do ovzduší, vody a půdy. Mezi hlavní zdroje emisí do ovzduší patří oxid uhelnatý, oxid uhličitý, oxidy dusíku, oxidy síry, prachové částice a těkavé organické sloučeniny. Emise do půdy jsou spojeny se skladováním, přepravou a manipulací- jedná se o složky ropy- uhlovodíky. Voda, která je využívána jako voda chladicí, ale vstupuje i do procesů úpravy, bývá znečištěna ropnými látkami- tedy uhlovodíky a dalšími polutanty- zejména sulfanem, amoniakem, fenoly, benzeny, kyanidy, fosfáty apod.

Z těchto důvodů vynakládají tyto podniky nemalé finanční částky do ochrany životního prostředí, snaží se vyvíjet a vyrábět produkty a výrobky s minimálními riziky nepříznivých dopadů na lidské zdraví a životní prostředí a samozřejmě šetřit energiemi. Kromě toho se snaží nalézt nové, vhodnější technologické postupy pro zpracování ropy, díky kterým dochází k maximálnímu využití vstupních surovin, ale i postupy využívající odpadních vod a dalších odpadních produktů. Tímto způsobem nejenže šetří životní prostředí, ale současně ušetří nemalé finanční částky, které by jinak zaplatily za likvidaci odpadů.

Při hledání optimální technologie, jak snížit přebytek odpadních vod z výroby POX a zvýšit jejich využití v areálu Chemopetrolu a jeho blízkosti bylo navrženo několik možných variant. Pro výběr té nejvhodnější bylo potřeba stanovit vybrané chemické ukazatele ve vzorcích kontaminovaných vod, provést detoxikační testy, výluhové testy sazí apod. V návaznosti na výsledky experimentálních poloprovozních zkoušek bylo provedeno technicko-ekonomické posouzení jednotlivých variantních řešení.

2 Teoretická část

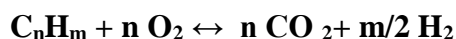
2.1 Provoz výroby parciální oxidace

Jak již bylo naznačeno, v průběhu úpravy ropy získáváme menší podíl lehkých ropných frakcí, o které je však mezi odběrateli větší zájem. Štěpné procesy umožňují získat právě tyto ropné podíly, přičemž nejlepších výsledků je dosahováno způsobem nazývaným hydrokrakování. Nejenže množství získaná tímto procesem jsou největší, ale současně jsou vysoce rafinované, tj. neobsahují ve větší míře heteroatomy (síru, dusík, kyslík). Podle typu používaného reaktoru dělíme procesy na hydrokrakování v reaktoru s pevným nebo pohyblivým ložem. Nevýhodou katalytického hydrokrakování je však potřebné velké množství vodíku. Ten je možné vyrábět několika způsoby – například termickým rozkladem metanu, elektrolýzou vody, parním reformingem zemního plynu a parciální oxidací ropných zbytků. Chceme-li snížit provozní náklady na procesy hydrokrakování, je vhodné, aby rafinérie využila vodík, který

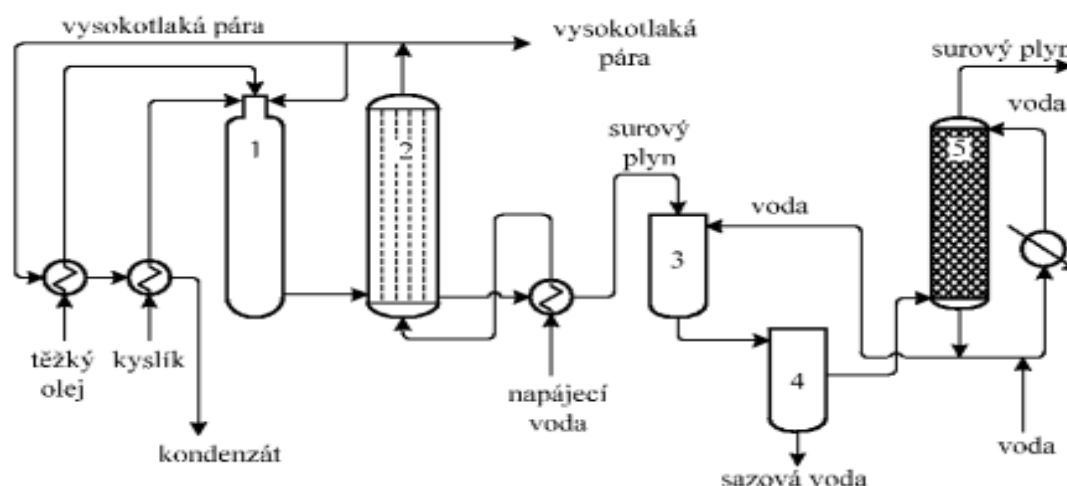
- získá provozem reformingových jednotek - vodík se při reformování nespotřebovává, ale vzniká
- získá parciální oxidací ropných zbytků

2.2 Parciální oxidace

Jedná se o způsob výroby vodíku a syntézního plynu - směsi oxidu uhelnatého a vodíku pomocí částečné oxidace ropných zbytků získaných zpracováváním ropy. Podstatou tohoto procesu je reakce uhlovodíků s kyslíkem za vysokých teplot, cca 1300°C a při tlaku 3 – 8 MPa. Produktem se stává směs vodíku, oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého:



Při těchto exotermních reakcích dochází k zahřátí směsi na 1500°C. Doplníme-li tuto reakci o reakci endotermní, kdy dochází ke zplyňování zbývající části suroviny pomocí vodní páry, dojde k navýšení množství získaného vodíku a teplota směsi se sníží na 1360 °C. Další reakce způsobí vznik metanu, sulfanu a sazí. Zjednodušené schéma parciální oxidace je znázorněno na obrázku (viz. *Obrázek 1*)



Obrázek 1-schéma parciální oxidace těžkých ropných olejů

(1- reaktor, 2- kotel na výrobu páry, 3- chladič, 4- separátor, 5 -pračka)

V chladiči pak probíhá nástřik vodou, tím dojde k ochlazení směsi plynu a sazí. Saze jsou vedlejším produktem parciální oxidace. Při parciální oxidaci ropných zbytků jich vzniká cca 1 - 3 % hm. V separátoru se oddělí voda se saze od plynu. Saze jsou z vody extrahovány pomocí granulačního benzínu díky tomu, že dochází k přesmyku uhlíku z vodné do organické fáze, tedy přechodu suspenze voda-uhlík na suspenzi benzín-uhlík. Vzniklé uhlíkaté granule vyznačující se mimořádnými vlastnostmi jako je měrný povrch a vysoká poréznost mohou být prodávány jako samostatný produkt, neboť jich lze využít při úpravě elektrické a tepelné vodivosti v plastech, pryžích a jako sorbentů.

2.3 Odpadní voda z výroby POX

Za odpadní vody označujeme takové, které vznikly použitím čisté vody a jejichž kvalita byla zhoršena lidskou činností. Jejich čištění závisí na druhu znečištění, využíváme k tomu metod fyzikálních (filtrace, usazování), chemických (pomocí chemických činidel) a biologické (org. látky jsou odstraňovány mikroorganismy). Dělíme je na odpadní vody

- komunální (splaškové), které pochází z domácností, škol, sociálních zařízení apod.
- průmyslové, které vznikají při těžbě, zpracování nebo výrobě surovin.

Problematické odpadních vod výroby POX je v Chemopetrolu věnována velká pozornost, neboť představují svým složením složitý technologický problém. Obsahují následující druhy znečištění: NH_4^+ , S^{2-} , SCN^- , těžké kovy, další kontaminující složky a saze. Ty se do odpadních vod dostávají v průběhu dvoustupňového vypírání z proudu plynů. V prvním stupni se vypírají saze s kontaminujícími složkami, výsledkem je cca 80 m^3/h „sazové vody“ (FWK). V druhém stupni vypírání získáváme zbytkový obsah kontaminujících složek, zejména pak CN^- , NH_4^+ , S^{2-} , tedy tzv. „kyanidové vody“ (WFC) v objemu zhruba 40 m^3/h . Část sazových vod se přepracovává na saze a nezpracovávaná část je spolu s vodou po separaci sazí odváděna na popelovou skládku spolu s popílky z elektráren a biologickými kaly z čističek. S ohledem na množství takto získaných znečištěných produktů je potřeba zvolit některou z technologií snížení přebytků a případné zvýšení využití odpadních vod, které přesahují kapacitu zpracování těchto vod na odsíření. Na popelové skládce dojde k oddělení sedimentu a odluhu. Sediment zůstává uložen na skládkách a odluh zpracováván na třístupňové mechanicko-chemicko- biologické čistírně odpadních vod (ČOV).

Protože součástí sedimentu i odluhu nadále zůstávají těžké kovy a další kontaminující látky, je třeba sledovat jejich koncentraci, neboť ve vyšších koncentracích nelze tyto látky odstranit z vod na biologické čistírně a pronikají tak do recipientu, kde mohou ohrozit některou ze složek ekosystémů - tedy bicenózu nebo biotop. Pro názornost uvedu příklady některých prvků (sloučenin) a jejich vliv na lidský organismus:

- Nikl – podle imisních standardů je hodnota přípustného znečištění povrchových vod 50 µg/l.(příloha č.1 Nařízení vlády 61/2003 Sb.). Z hlediska jeho vlivu na lidský organismus je nutné upozornit na možné způsobení kožních dermatitid, poškození srdce a jater, navíc se jedná o karcinogenní látku.
- Vanad – podle imisních standardů je hodnota přípustného znečištění povrchových vod 50 µg/l.(příloha č.1 Nařízení vlády 61/2003 Sb.). Toxická dávka vanadu je 4 mg/kg tělesné hmotnosti a projevuje se zvracením, průjmem, bolestí břicha, poklesem krevního tlaku, zrychlením tepu srdce, sníženou hladinou krevního cukru, odumíráním jater a selháváním nadledvinek
- Kyanidy – jedná se o jedy, které mohou do organismu člověka vstupovat vdechnutím nebo pozřením. V žaludku díky působení kyselin dochází ke vzniku prudce jedovatého plynu kyanovodíku. Prvními příznaky při otravě kyanidy jsou únava, bolesti hlavy, hučení v uších a nevolnost. Smrt nastává jako důsledek nedostatku kyslíku životně důležitých center v prodloužené míše.
- Sulfan – plyn zapáchající po shnilých vejcích, pro člověka jsou toxické koncentrace 200-280 mg/m³. Váže se na hemoglobin a působí na nervovou soustavu. Mírná koncentrace způsobuje např. bolesti hlavy, pálení očí, vyšší koncentrace pak křeče, zvracení, cyanozu apod.
- Amoniak – bezbarvý plyn štiplavého zápachu, vyrábí se přímou syntézou N₂ a H₂, používá se pro výrobu kyseliny dusičné, kaučuků, dusíkatých hnojiv apod. Je velice toxický pro vodní organismy a také jedním z původců fotochemického (losangelského) smogu. Nízká koncentrace způsobuje podráždění sliznice, vyšší vážné dýchací potíže- koncentrace vyšší než 3,5 g/m³ je smrtelná.

Dalším důvodem sledování koncentrace je riziko zařazení kontaminovaných odpadních vod mezi „nebezpečný odpad“, tedy odpad dle 2001/185 Sb. Zákona o odpadech vykazující jednu nebo více nebezpečných vlastností. Tím by se mnohonásobně zvýšily náklady na ukládání odpadu a proto je zřejmé, že z hlediska ekonomického i ekologického by tedy bylo vhodnější odstranit v průběhu úpravy odpadní vody nejen saze, ale i těžké kovy.

3 Detoxikace a demetalizace odpadních vod- sledované závislosti a cíle experimentálních zkoušek

Pouze cca 30% z celkového množství sazové vody se zpracovává na saze, zbytek se společně s kyanidovou vodou a vodou po izolaci sazí odčerpává do trubního reaktoru, kde dochází v průběhu transportu na skládku k detoxikaci CN^- a S^{2-} oxidací kyslíko-dusíkovou směsí za katalytického působení přítomných sazí. V průběhu detoxikace dochází i k oxidaci přítomného V_2O_3 (ve vodě nerozpustný) na V_2O_5 (ve vodě rozpustný). Po separaci sazí a detoxikaci odpadních vod komplikuje likvidaci nebo využití vod přítomnost vanadu.

Cílem experimentálních zkoušek nebylo studování reakčního mechanismu nebo kinetiky procesu, ale stanovení aplikovatelných technologií a technologických postupů zpracování veškerých odpadních vod z POX postupem detoxikace s následnou demetalizací (vysrážením těžkých kovů). Pro realizaci tohoto záměru byla věnována pozornost:

- Určení vhodných a provozně realizovatelných technologií a technologických postupů k odstranění sazí a těžkých kovů z kontaminovaných odpadních vod
- Stanovení optimálních procesních parametrů k dosažení maximální účinnosti dekontaminace odpadních vod

Technologie separace byly hodnoceny s vazbou na postupy předúpravy kontaminovaných vod před separací sazí a těžkých kovů a jejich využití po dekontaminaci

- Detoxikace odpadních vod
- Vysrážení těžkých kovů
- Separace sazí a vysrážení těžkých kovů (demetalizace vod)
- Využití části vod po separaci sazí a těžkých kovů v POX
- Odčerpávání nevyužitelné vody (odluh) na BIČ

V závislosti na výsledcích dosažených experimentálními zkouškami bylo možno stanovit několik variant řešení přebytku odpadních vod nezpracovaných na odsíření pro teplárnu T700 a provést jejich technické zhodnocení.

4 Postupy a výsledky poloprovozních zkoušek

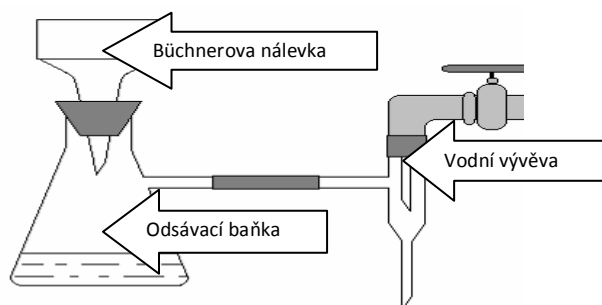
4.1 Příprava vzorku a metoda stanovování obsahu kovů ve vzorku

Ke zkouškám ověřujícím účinnost reaktoru při detoxikaci a vlivy parametrů flokulantů a odpadních vod byly odebrány velkoobjemové vzorky vod dne 4. 12.2008 a to:

- Oxidované vody z trubního reaktoru (detoxikované směsné vody)
- Směs WFC+FWK vod
- Sazová voda z POX

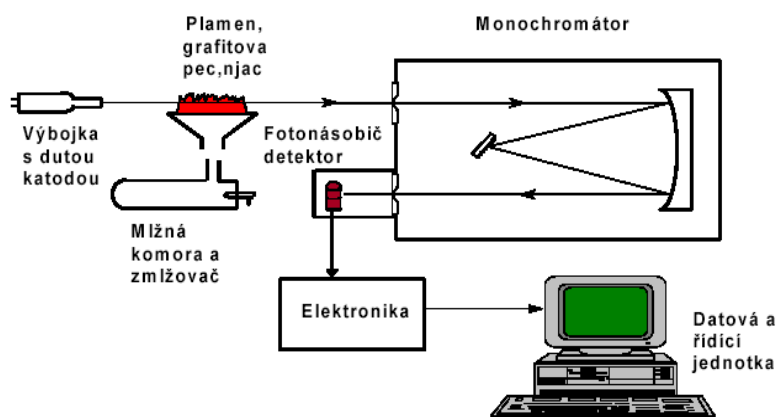
Z trubního reaktoru byl odběr proveden v době, kdy byly provozovány 3 reaktory (POX), do reaktoru bylo přiváděno 40 Nm³/h dusíku, 120 Nm³/h kyslíku na 71,4 m³/h vod. Teplota na vstupu trubního reaktoru se pohybovala kolem 50°C. Zbývající vzorky – tedy směs WFC+FWK vod a sazovou vodu z POX jsme nejprve oxidovali na poloprovozním reaktoru. Průběh oxidace a jeho účinnost byly vyhodnoceny a porovnány s účinností detoxikace trubního reaktoru. Všechny takto získané vzorky byly podrobeny dalším experimentálním zkouškám zabývajících se odstraňování těžkých kovů.

Vzorky vody nebylo třeba před samotnou analýzou kovů nijak zvlášť upravovat. Abychom mohli sledovat kovy celkové a rozpuštěné, provedli jsme filtraci za sníženého tlaku pomocí Büchnerovy nálevky, na jejíž dno jsme položili filtrační papír. Podtlaku jsme dosáhli odsáváním pomocí vodní vývěvy. Tím jsme získali dvě složky – pevnou (sraženina) a kapalnou (filtrát) (viz. *Obrázek 2*). Celkový obsah kovů jsme získali analýzou mineralizované roztřepané sazové vody, z filtrátu byl stanoven obsah kovů rozpuštěných. Obojí bylo provedeno metodou atomové absorpční spektrometrie.



Obrázek 2- filtrace za sníženého tlaku

AAS je optická metoda využívající princip absorpce světla určitých vlnových délek volnými atomy prvků (po atomizaci) a tím umožňuje stanovit koncentrace i stopových prvků v roztoku. (např. Na, K, Mg, V, Ca, Cr, Ni, Cu, Pb, Fe, Co apod.). Princip přístroje AAS je znázorněn na obrázku (viz. *Obrázek 3*)



Obrázek 3- princip metody AAS

4.2 Hodnocení odpadních vod z POX a jejich detoxikace

Ke zmapování vlivů jednotlivých typů odpadních vod na účinnost procesu bylo nutno připravit kromě směsných i detoxikované sazové vody, jejich detoxikace byla prováděna na poloprovozním míchaném reaktoru. Ke stanovení vlivu použitého reaktoru byly zkoušky doplněny o detoxikaci směsných vod (FWK+WFC).

Zkouškami byla sledována možnost použití jiného zařízení pro detoxikaci než se v současné době používá - trubní reaktor. Ke zkouškám bylo použito laboratorně míchaného reaktoru s reakčním objemem 1 l a průměrem 145 mm, který byl opatřen turbínovým míchadlem s dělicím kotoučem se šesti lopatkami o průměru 44 mm a třemi narážkami. Jednotlivé parametry pro oba reaktory byly porovnány a vyhodnoceny závěry.

Výsledky analytických hodnocení jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tabulkách 1-3 (viz. *Tabulka 1, Tabulka 2, Tabulka 3*). Z uvedených hodnot je zřejmé, že účinnost detoxikace byla u obou reaktorů vysoká a u obou typů reaktoru bylo dosaženo cca 100% účinnosti v odstranění CN^- a S^2 a cca 90% účinnosti přeměny vanadu z nerozpustné formy V_2O_3 na formu rozpustnou V_2O_5 . Výběr jiného typu reaktoru tedy zásadním způsobem neovlivní průběh detoxikace odpadních vod.

Tabulka 1- analytické hodnocení odebraných vzorků

	Kontaminovaná voda								
	Trubní reaktor FWK+WFC			POX FWK+WFC			POX FWK		
Vzorek č.	1	2	prům	1	2	prům	1	2	prům
Analytické hodnocení - obsah kontaminujících složek									
saze (g/l)	8,1	8,4	8,25	8,3	8,4	8,35	13,8	13,7	13,8
CN ⁻ (mg/l)	0	0	0	68,4	69,8	69,1	68,4	68,5	68,5
S ²⁻ (mg/l)	0	0	0	144	140	142	113	111	112
NH ₄ (mg/l)	684	692	688	695	677	686	1056	1055	1056
pH	9,7	9,7	9,7	9,6	9,6	9,6	9,8	9,8	9,8
Vanad celkem(mg/l)			66,3			66,0			108,0
Vanad ve filtrátu			54,9			1,07			1,05
Nikl celkem (mg/l)			28,8			28,6			43,7
Nikl ve filtrátu			0,84			2,2			3,28
Železo celkem (mg/l)			7,2			7,5			9,9
Železo ve filtrátu			0,82			1,4			1,84

Tabulka 2- analytické hodnocení vod z POX po oxidaci-vody ke zkouškám

	Kontaminovaná voda								
	Trubní reaktor FWK+WFC			POX FWK+WFC			POX FWK		
Vzorek č.	1	2	prům	1	2	prům	1	2	prům
Analytické hodnocení - obsah kontaminujících složek									
saze (g/l)	8,1	8,4	8,25	9,3	10,2	9,75	13,7	13,9	13,8
CN ⁻ (mg/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S ²⁻ (mg/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NH ₄ (mg/l)	684	692	688	521	540	531	733	753	743
pH	9,7	9,7	9,7	10,2	9,6	9,9	10,1	9,8	9,95
Vanad celkem (mg/l)			66,3			65,2			108,0
Vanad ve filtrátu			54,9			60,9			97,9
účinnost oxidace %			82,81			93,40			90,65
Nikl celkem (mg/l)			28,8			27,8			40,8
Nikl ve filtrátu			0,84			1,2			0,9
Železo celkem (mg/l)			7,2			12,4			13,4
Železo ve filtrátu			0,82			2,6			3,4

Tabulka 3-souhrn změn ve složení kontaminovaných vod v průběhu detoxikace

	Kontaminovaná voda								
	FWK+WFC Oxid.trubní reaktor			POX FWK+WFC Oxid.polopr.reaktor			POX FWK Oxid.polopr.reaktor		
	původní	po detox	účinnost	původní	po detox	účinnost	původní	po detox	účinnost
saze (g/l)	8,35	8,25		8,35	9,75		13,75	13,8	
CN ⁻ (mg/l)	69,1	0	100%	69,1	0	100%	68,45	0	100%
S ²⁻ (mg/l)	142	0	100%	142	0	100%	112	0	100%
NH ₄ (mg/l)	686	684	0,3%	686	530,5	22,67%	1055,5	743	29,61%
pH	9,6	9,7		9,6	9,9		9,8	9,95	
Vanad celkem (mg/l)	66,0	66,3		66,0	65,2		108,0	108,0	
Vanad ve filtrátu	1,07	54,9	82,81%	1,07	60,9	93,40%	1,05	97,9	90,65%
Nikl celkem (mg/l)	28,6	28,8		28,6	27,8		43,7	40,8	
Nikl ve filtrátu	2,2	0,84		2,2	1,2		3,28	0,9	
Železo celkem (mg/l)	7,5	7,2		7,5	12,4		9,9	13,4	
Železo ve filtrátu	1,4	0,82		1,4	2,6		1,84	3,4	

4.3 Dekontaminace odpadních vod z POX

Pro odstraňování iontů kovů a některých aniontů je vhodná metoda srážení. Její výhodou je jednoduchost a nízké provozní a investiční náklady, nevýhodou však nízká selektivita a v některých případech nedostatečné snížení koncentrací odstraňovaných látek z vody. Jako srážecí činidla lze používat jak anorganické tak organické látky. Pro odstranění těžkých kovů z odpadních vod po detoxikaci jsme ověřovali několik postupů, které se lišily použitým typem flokulantu, množstvím flokulantu, pH kontaminovaných vod a použitou technologií.

4.3.1 Vliv typu odpadních vod na sedimentaci kalu

K těmto testům byla odebrána sazová voda FWK z výstupu detoxikačního trubního rektoru dne 21. 11. 2008, její parametry (viz. Tabulka 4). Jako srážecí činidlo byl

použit 10% roztok $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ v dávkách od 75 do 300 mg/l. Testovány byly detoxikované vody bez úpravy pH, vody s úpravou pH na 6,5 pomocí ředěné H_2SO_4

- s obsahem sazí
- po separaci sazí

Tabulka 4-charakteristika testované FWK

ukazatel	Surová FWK	Filtrovaná FWK
pH	8,64	8,64
NL (g/l)	6,47	0
V (mg/l)	71,5	69,8
Ni (mg/l)	2,43	1,96

Detoxikovaná FWK s obsahem sazí bez úpravy pH

Po přidavku srážecího činidla do detoxikované FWK byl pozorován kal obtížně separovatelný prostou sedimentací, kdy ani po jedné hodině nedošlo k vytvoření zřetelného rozhraní voda- kal (viz. *Obrázek 4*) Obsah kovů byl stanoven z filtrátu.

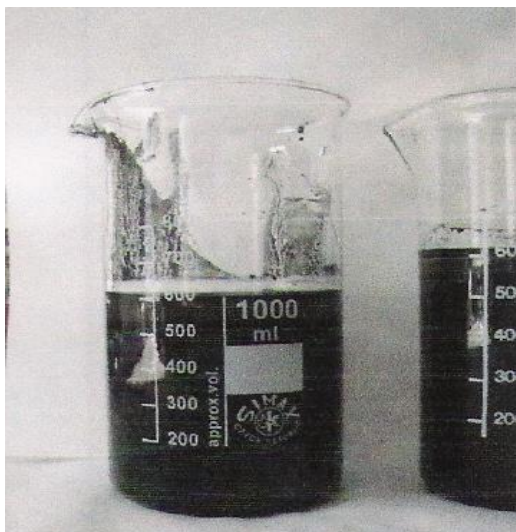
Detoxikovaná FWK s obsahem sazí a úpravou pH na 6,5

I v tomto případě byla pozorována špatná sedimentace kalu.(viz. *Obrázek 5*)

Hodnoty koncentrací vanadu v průběhu testů za postupného zvyšování dávky srážedla (Fe) jsou uvedeny v tabulce (viz. *Tabulka 5*).

Tabulka 5- výsledky testů odstranění vanadu-FWK s obsahem sazí

pH	Dávka Fe(mg/l)	125	150	175	200	250	300
8,6	Vanad (mg/l)	31,8	19,6	1,64	1,12	0,84	0,139
6,5	Vanad (mg/l)	7,12	5,17	2,41	2,45	1,86	1,95



Obrázek 4-detoxikovaná FWK bez úpravy pH po 1 hodině sedimentace



Obrázek 5- detoxikovaná FWK pH=6,5 po 1 hodině sedimentace

Detoxikovaná FWK po separaci sazí bez úpravy pH

Před provedením testů byly saze z FWK separovány filtrací přes Büchnerovu nálevku. Při srážení za nižších dávek Fe bylo dosaženo dobré separace kalu, odsazená voda byla téměř čirá. Již s dávkou železa 175 mg/l bylo dosaženo snížení koncentrace vanadu pod 3 mg/l, koncentrace niklu zůstávala pod 2 mg/l a to během krátkého časového úseku cca 30 minut.

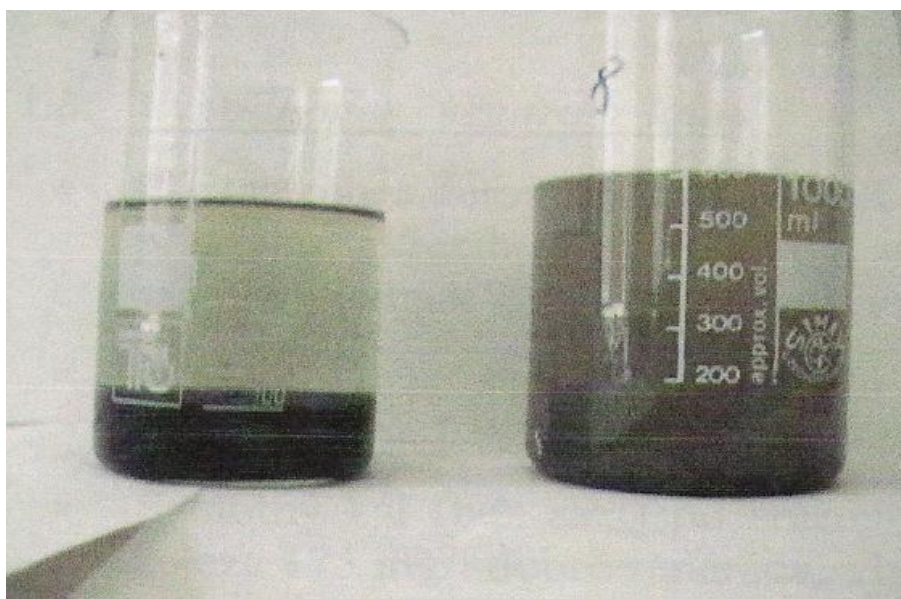
Detoxikovaná FWK po separaci sazí s úpravou pH na 6,5

Při dávkování srážecího činidla byl při všech dávkách při separaci kalu sledován soustavný zákal, po celou dobu separace byla odsazená voda zakalená. Koncentrace niklu zůstávala po celou dobu sedimentace na úrovni 2 mg/l, snížení koncentrace vanadu na úroveň 3 mg/l bylo dosaženo při dávce železa 175 – 200 mg/l. Zbytková koncentrace Fe

byla však v odsazené vodě vysoká- do 4 hodin sedimentace se pohybovala na cca 60 až 80 mg/l.

Pro porovnání vzhledu upravené filtrované sazové vody po jedné hodině sedimentace jsou uvedeny fotografie, kdy na obrázku (viz *Obrázek 6*) se jedná o vodu bez úpravy pH vlevo a s úpravou pH na 6,5 vpravo.

Pro porovnání vzhledu, po 3 hodinách sedimentace, je pak na obrázku (viz *Obrázek 7*) vlevo voda s úpravou pH, vpravo bez úpravy.

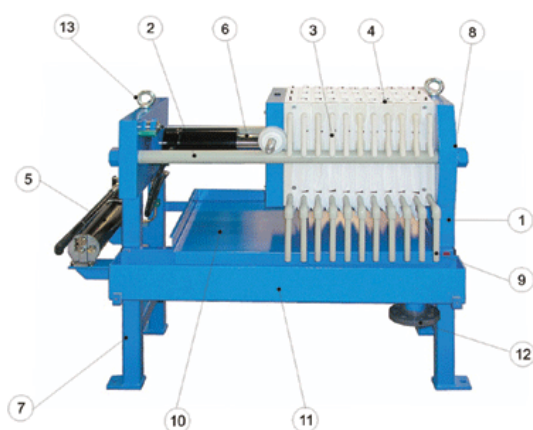


Obrázek 6-FWK po separaci sazí po 1 hodině sedimentace



Obrázek 7- FWK po separaci sazí po 3 hodinách sedimentace

Z uvedených fotografií i popisu průběhu sedimentace je zřejmé, že sedimentaci sazí by mohla částečně podpořit sraženina železa, které se však ve vzorku vytváří poměrně málo (s ohledem na množství sazí). Proto by pro separaci bylo vhodnější využít některou z jiných separačních metod, zejména odstředování buď pomocí odstředivek nebo kalolisů. S ohledem na vlastnosti suroviny lze úspěšně využít kalolisů komorových nebo rámových (viz *Obrázek 8*) a odstředivky sítové nebo plnoplášťové sedimentační tzv. Decantery.



Obrázek 8- kalolis

(1- rám kalolisu, 2- svorník rámu, 3- filtrační deska, 4- filtrační plachetka, 5- hydraulická pumpa, 6- hydraulický válec, 7- noha kalolisu, 8- přívod suspenze k odvodnění, 9- výstup filtrátu, 10- okapová plata, 11- žlab pro sběr filtrátu, 12- příruba pro odvod filtrátu, 13- úchyty pro manipulaci)

4.3.2 Vliv typu flokulantu a typu odpadních vod na účinnost procesu

Pro poloprovozní zkoušky byly použity odpadní vody s parametry uvedenými v předešlých tabulkách. Jako flokulant byl ověřován síran železnatý $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ a chlorid železitý $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Síran železnatý je jemný krystalický prášek světle zelené barvy, který při delším stání na vzduchu mění svou barvu na žlutou až hnědou. Chlorid železitý je světle hnědý hygroskopický prášek, který působením kyslíku tmavne. Jednotlivá měření byla prováděna pro filtrační technologii, kdy se ve vodě vanad sráží společně se sazezi, následně jsou saze s vysráženým vanadem separovány filtrací a pro technologii výroby sazí, kdy se saze odstraní extrakcí s benzínem a vanad se vysráží ve vodě bez sazí.

Analýza všech vzorků probíhala poté, co byl 1 litr každého ze vzorků podroben dvouminutovému míchání se srážedlem za postupné úpravy pH vody, k níž jsme využili 3% roztok H_2SO_4 .

Pro hodnocení vlivu typu flokulantu, typu a pH kontaminovaných vod jsou zjištěné podrobné hodnoty uvedeny v příloze č.1 a 2

Pokud tyto hodnoty závislosti změn v obsahu těžkých kovů v jednotlivých typech vod přepočítáme na dosahovanou účinnost, v tabulce (viz. *Tabulka 6*) získáme přehled účinnosti jednotlivých technologií v závislosti na typu vod a typu flokulantu v rel%. Závislost účinnosti v závislosti na pH kontaminovaných vod a typu flokulantu pak lze vyčíst z tabulky (viz *Tabulka 7*).

Tabulka 6- závislost účinnosti odstranění těžkých kovů na typu kontamin.vod a typu flokulantu za použití různých technologií v rel %

Typ technologie		Filtreační			Výroba sazí		
	prvek	typ vody ke zkouškám			typ vody ke zkouškám		
		provoz	POX FWK+WFC	POX FWK	provoz	POX FWK+WFC	POX FWK
Fe/V 2,13 FeSO ₄	V	67	68	69	74	72	92
	Ni	97	95	99	98	98	99
	Fe	0	52	59	78	33	75
Fe/V 2,13 FeCl ₃	V	77	80	71	74	72	87
	Ni	99	99	99	96	97	99
	Fe	66	75	78	0	0	21

Tabulka 7- závislost účinnosti odstranění těžkých kovů na pH kontamin.vod a typu flokulantu

Typ technologie		Filtreační			Výroba sazí		
	prvek	Vody POX FWK			Vody POX FWK		
		pH= 9,6	pH= 8	pH= 6	pH= 9,6	pH= 8	pH= 6
Fe/V 1,66 FeSO ₄	V	65	69	93	71	89	99
	Ni	96	97	94	99	98	99
	Fe	59	15	75	42	0	55
Fe/V 1,66 FeCl ₃	V	77	85	91	70	77	87
	Ni	99	99	97	97	98	99
	Fe	76	87	88	0	84	85

Vzhledem k tomu, že účinnost vysrážení a separace těžkých kovů z kontaminovaných vod je při použití obou flokulantů a obou technologií srovnatelná, lze pouze konstatovat, že jediným parametrem, který ovlivní účinnost je pH, neboť při

snižujícím se pH kapaliny dochází k nárůstu účinnosti flokulantů. V tabulce č. 5 je zřejmé navýšení účinnosti pohybující se kolem 70 % rel. získané při pH 9,6 na zhruba 90 % rel. při pH 6 a to i při minimální spotřebě železa.

4.3.3 Vliv množství flokulantu na účinnost procesu

Pro tyto rozborů použijeme vzorek kontaminovaných vod odebraných z provozu (směsných vod FWK+WFC) a sazové vody z POX (FWK). Nyní se budeme věnovat otázce, zda množství flokulantu zásadním způsobem ovlivní proces demetalizace. Opět jako flokulant použijeme síran železnatý, jehož množství v dávce budeme postupně navyšovat. Ostatní parametry, tedy pH kontaminovaných vod, doba srážení a počet otáček pádlového míchadla budou konstantní.

Měření provedeme nejprve pro filtrační technologii- kdy dochází ke srážení vanadu společně se sazí a teprve poté následuje separace sazí s vysráženým vanadem filtrací. Poměr železa a vanadu budeme zvyšovat z hodnoty 1,66 až na hodnotu 4,25 mg/mg, po dvou minutách míchání s počtem otáček 200 za minutu a přefiltrování vždy provedeme rozbor vody. Takto z ní získáme hodnoty zbytkového obsahu těžkých kovů, které jsou uvedeny v tabulce (viz.

Tabulka 8).

Druhá technologie, jejíž účinnost budeme posuzovat řeší prvotní odstranění sazí z kontaminované vody extrakcí benzinem a teprve následným srážením vanadu ve vodě působením flokulantu. Další vlivy na účinnost procesu jsou totožné s technologií filtrační. Její analyzované hodnoty uvádím v tabulce (viz

Tabulka 9).

Tabulka 8- vliv množství flokulantu u filtrační technologie

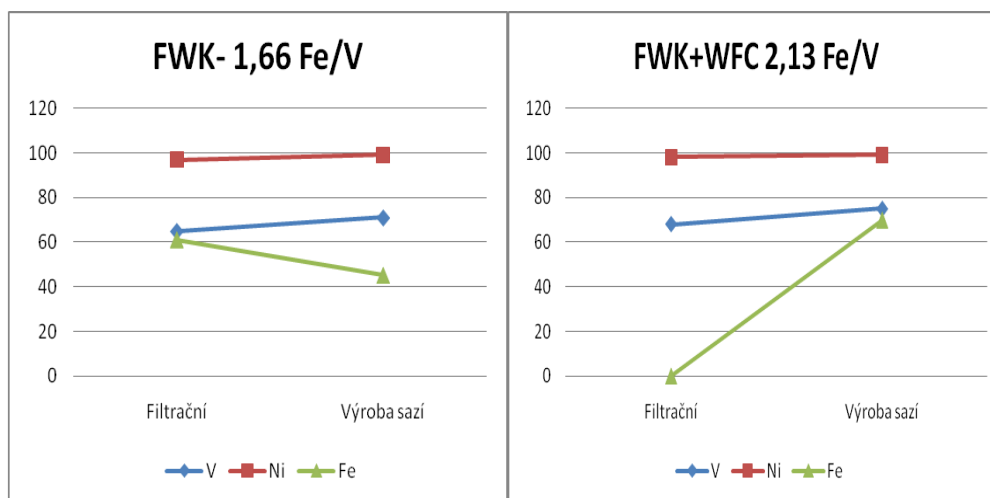
Kontaminovaná voda		množství flokulantu	zbytkový obsah kovů (mg/l)		
odběr	značení		vanad	nikl	železo
provoz	FWK+WFC	2,13	20,72	0,76	8,95
provoz	FWK+WFC	3,19	6,51	0,98	3,09
provoz	FWK+WFC	4,25	2,02	1,20	2,17
POX	FWK	1,66	37,05	1,06	5,56
POX	FWK	2,13	33,3	0,19	5,43

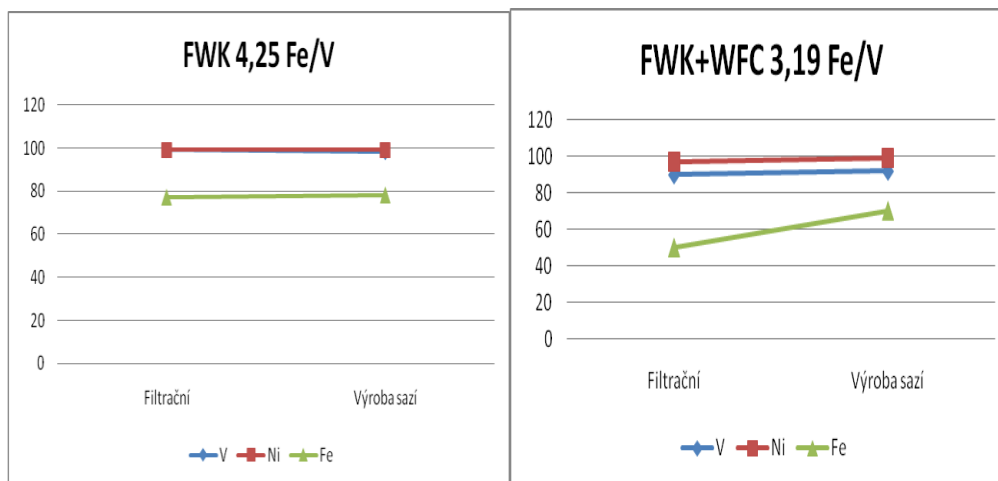
POX	FWK	3,19	2,62	0,54	3,22
POX	FWK	4,25	st	0,37	3,19

Tabulka 9-vliv množství flokulantu u technologie výroby sazí

Kontaminovaná voda		množství flokulantu	zbytkový obsah kovů (mg/l)			
odběr	značení		Fe/V	vanad	nikl	železo
provoz	FWK+WFC	2,13	16,60	0,43	1,60	
provoz	FWK+WFC	3,19	5,41	0,58	1,58	
provoz	FWK+WFC	4,25	1,72	0,68	1,72	
POX	FWK	1,66	31,11	0,31	7,92	
POX	FWK	2,13	8,45	0,17	3,84	
POX	FWK	3,19	2,71	st	2,96	
POX	FWK	4,25	1,84	st	3,06	

Přepočítáme-li stejně jako v předchozím měření zjištěné hodnoty na účinnost, pak lze ze zakreslených grafů (viz. Obrázek 9) zaznamenávajících rozdíl mezi oběma technologiemi u vybraných měření vyčíst určité závěry.





Obrázek 9-grafy závislosti účinnosti demetalizace na množství flokulantu

Jako první lze odvodit, že účinnost odstraňování těžkých kovů (demetalizace) z kontaminovaných vod rozhodujícím způsobem závisí na hmotovém poměru obsahu železitých solí a obsahu vanadu a to tak, že se zvyšujícím se poměrem Fe : V se účinnost demetalizace zvyšuje. Je-li hmotový poměr obou prvků menší než 3,19, pak je účinnost dosažená u obou technologií srovnatelná, pokud hmotový poměr zvýšíme nad 3,19, pak je účinnější metodou technologie s odseparovanými sazemi (výroba sazí).

4.3.4 Vliv kontaktní doby flokulant - kontaminovaná voda na účinnost procesu

Doposud jsme se věnovali sledování závislostí účinnosti procesu na parametrech kontaminovaných vod a parametrech flokulantu. Veškeré závěry týkající se těchto závislostí nedaly konkrétní odpověď na to, které z kontaminovaných vod je vhodné zbavovat těžkých kovů kterým druhem flokulantu. Pokusme se tedy zjistit, zda se markantním způsobem nezmění hodnoty získané analýzami vzorků, pokud budeme měnit dobu srážení. Jednotlivá měření provedeme pro směsné vody FWK+WFC a FWK-sazovou vodu z POX oxidované na poloprovozu v míchaném reaktoru. Vyhodnocení do tabulek provedeme pro obě technologie za působení 10% roztoku FeSO_4 při hmot.poměru Fe/V 2,13 a 1,66 poté, kdy dobu kontaktu budeme měnit ze 2 na 8 minut. Další parametry poloprovozních zkoušek jsou : pH = 9,7 a počet otáček míchadla je 200/min. Výsledky přepočteme na účinnost v rel.% a vyslovíme závěr.

Tabulka 10-vliv doby srážení -filtrační technologie

Kontaminovaná voda		Fe/V	doba srážení	zbytkový obsah kovů (mg/l)		
odběr	značení			vanad	nikl	železo
provoz	FWK+WFC	2,13	2	20,72	0,76	8,95
provoz	FWK+WFC	2,13	8	19,8	0,72	7,72
POX	FWK	1,66	2	37,5	1,06	5,56
POX	FWK	1,66	8	33,7	0,59	11,3

Tabulka 11-vliv doby srážení- technologie výroby sazí

Kontaminovaná voda		Fe/V	doba srážení	zbytkový obsah kovů (mg/l)		
odběr	značení			vanad	nikl	železo
provoz	FWK+WFC	2,13	2	16,6	0,43	1,6
provoz	FWK+WFC	2,13	8	16,9	0,77	3,87
POX	FWK	1,66	2	31,11	0,31	7,92
POX	FWK	1,66	8	36,6	1,64	14,4

Tabulka 12-účinnost v rel. %

Typ technologie	Filtreační								Výroba sazí							
Typy vod	FWK+WFC				FWK				FWK+WFC				FWK			
Doba kontaktu	2		8		2		8		2		8		2		8	
	V	Ni	V	Ni	V	Ni	V	Ni	V	Ni	V	Ni	V	Ni	V	Ni
Fe SO ₄ 1,66					65	96	69	99					76	99	64	95
Fe SO ₄ 2,13	67	97	65	97					67	98	66	97				

Z dílčích výsledků získaných přepočtením na relativní účinnost je zřejmé, že úroveň dosahovaných účinností u obou technologií je stejná bez ohledu nejen na hmotové poměry Fe : V, ale i dobu kontaktu kontaminovaných vod s flokulantem. Lze tedy říci, že k dosažení rovnovážného stavu daného systému, tj. k dosažení maximální účinnosti je postačující doba srážení 2 minuty.

4.3.5 Zkoušky odstranění vanadu a niklu po částečné simulaci procesu odčpavkování

Tyto zkoušky byly provedeny na základě domněnky o vysrážení kovů během procesu odčpavkování, kdy bude k odpadní vodě jako anorganické srážedlo přidáváno vápenné mléko. Jedná se o vodný roztok hydroxidu vápenatého, používá se pro zvýšení pH při srážení hydroxidů kovů, čištění kouřových plynů, zneškodňování pevných odpadů a v neposlední řadě úpravu pitných a provozních vod.

K testování byla použita sazová voda z výstupu trubního reaktoru, jejíž parametry jsou uvedeny v tabulce jsou uvedeny v tabulce (viz

Tabulka 13). Z připraveného množství sazové vody jsme 3 litry zalkalizovali na hodnotu pH 12 pomocí 10% vápenného mléka a poté jsme ji ohřáli na teplotu 90 °C. Následovalo 10- minutové provzdušnění. Během provzdušňování došlo k částečnému odstranění amoniakálního dusíku na 350 mg/l a teplota klesla na 82 °C. Následně v postupně chladnoucí sazové vodě byl při teplotách 50, 40, 25 a 20°C stanovován obsah vanadu a niklu- tyto hodnoty jsou zaznamenány v tabulce (viz.

Tabulka 13).

Z hodnot zjištěných při teplotě sazové vody 50°C vyplývá, že při nadávkování vápenného mléka a ohřátí na 90°C dojde k vysrážení vanadu s účinností :

$$(1 - 1,74/46,55) * 100 = 96,3\%$$

Se snižující se teplotou sazové vody se však koncentrace vanadu v roztoku zvyšovala. U niklu nebylo srážení tak výrazné jako u vanadu. Jeho účinnost pro hodnoty zjištěné při 50°C nabývala přibližně 17,5 %, ale při chladnutí vody se ještě koncentrace rozpuštěného niklu snižovala.

Tabulka 13-charakteristika testované sazové vody

Ukazatel	Detoxikovaná FWK
pH	8,7
nerozpust.látka (mg/l)	5,82
N -NH ₄ (mg/l)	560
V _{celk.} (mg/l)	51,82
V _{rozp.} (mg/l)	46,55
Ni _{celk.} (mg/l)	2,77
Ni _{rozp.} (mg/l)	1,94

Tabulka 14-obsah kovů při klesající teplotě

Teplota (°C)	50	40	25	20
V _{rozp.} (mg/l)	1,74	1,85	2,1	2,22
Ni _{rozp.} (mg/l)	1,6	1,19	0,57	0,52

Po zchladnutí byla voda rozdělena na dva díly. Do prvního dílu bylo přidáno na doúpravu pH=12 vápenné mléko v poměru 2 ml na litr sazové vody. Obsahy obou sledovaných kovů v roztoku opět klesly a to následně:

Vanad

- Původně 2,22 mg/l
- Nyní 1,78 mg/l

Nikl

- Původně 0,52 mg/l
- Nyní 0,43 mg/l

Objem celkových nerozpuštěných látek v sazové vodě od prvního přídavku vápenného mléka na alkalizaci pro odčpavkování a po přídavku na dosrážení při pH=12 vzrostl z původních 5,82 na 8,06 mg/l- tedy cca o 2,24 mg/l.

V druhém, chladném dílu sazové vody bylo upraveno kyselinou sírovou pH na pH=9. Při tomto kroku došlo k uvolnění nerozpuštěného vanadu zpět do roztoku a to tak, že množství rozpuštěného vanadu se zvýšilo z 2,22 na 22,8 mg/l., přičemž u niklu k žádné zásadní změně množství nedošlo. Na hodnotu splňující limit byl poté vanad vysrážen síranem železnatým při poměru $F : V = 4:1$. Objem celkových nerozpuštěných látek v sazové vodě od přídavku vápenného mléka na alkalizaci pro odčpavkování a po přídavku síranu železnatého vzrostl z původních 5,82 na 7,92 mg/l- tedy o cca 2,1 mg/l.

Výsledky této zkoušky a výsledky z poloprovozního pokusu odčpavkování ukazují, že nejprve dojde k vysrážení těžkých kovů, v průběhu procesu však vzhledem k chlazení vod a spotřebovávání alkality dochází k jejich zpětnému uvolňování. Ve výše popsaném pokusu bylo dosaženo jen částečného odčpavkování, při němž došlo jen k nepatrnému poklesu pH z původních pH=12. Koncentrace rozpuštěných kovů zůstaly tedy i při chlazení na nízkých hodnotách.

Při snížení pH kyselinou sírovou na hodnotu pH=9 došlo k uvolnění vanadu do roztoku. Z těchto poznatků lze odvodit, že při procesu odčpavkování nelze počítat zároveň s odstraněním vanadu ze sazových vod.

4.3.6 Množství kalů vzniklých při srážení kovů

Obvykle uváděnou nevýhodou použití metody srážení vápenným mlékem je tvorba většího množství kalu, proto dalším krokem bylo porovnání množství kalů vznikajících při srážení dvěma typy srážedel těžkých kovů - a to vápenným mlékem a síranem železnatým.

Z detoxikované vody byly filtrací odstraněny saze a poté bylo do vody nadávkováno vápenné mléko v množství potřebném na dosažení pH=12 (jedná se o optimální hodnotu pH pro tento způsob srážení kovů). Po proběhnutí reakce bylo naměřeno 2,61 g/l nerozpuštěných látek.

Podobným způsobem bylo provedeno testování se síranem železnatým, kdy při dávkách železa potřebných k vysrážení kovů (200-250 mg/l) bylo naměřeno max. 0,16 g/l nerozpuštěných látek.

Vzhledem k tomu, že při použití síranu železnatého vzniklo přibližně 16 krát menší množství kalu než při použití vápenného mléka, je síran železnatý vhodnějším srážedlem.

4.3.7 Příprava vápenného mléka ze sazové vody

K ověření vlivu sazové vody na přípravu vápenného mléka byly provedeny testy smísení detoxikované sazové vody s páleným vápnem. Pálené vápno je triviální název pro oxid vápenatý, jedná se o chemickou sloučeninu, která je obvykle vyráběna tepelným rozkladem hornin jako je vápenec.

Sazová voda nebyla před testem odčpavkována, její $\text{pH} = 8,7$ a obsah nerozpuštěných látek byl $3,2 \text{ g/l}$. Před použitím byla probublána po dobu 3 hodin v reagenční láhvi se vzduchem. Příprava vápenného mléka z páleného vápna (PV), sazové vody (FWK) a čisté vodovodní vody byla provedena dle receptury v tabulce (viz *Tabulka 15*). V ní jsou uvedeny i výsledné nerozpuštěné látky jednotlivých směsí.

Tabulka 15-receptura přípravy směsí vápenného mléka

Vzorek	1	2	3	4	5	6	7
%FWK	100	70	50	40	30	20	0
FWK (ml)	100	700	500	400	300	200	0
Voda (ml)	0	300	500	600	700	800	100
PV (g)	210	210	210	210	210	210	210
(NL)/g/l)	293	288	289	291	288	289	292

Z hodnot obsahu nerozpuštěných látek vyplývá, že nebylo zjištěno žádné jejich zřetelné navyšování se zvyšujícím se přídatkem sazové vody. Během přípravy ani v následující hodině po rozmíchání směsí se zásadním způsobem (kromě zbarvení vzorků) neprojevíly rozdíly mezi jednotlivými směsmi. Všechny směsi vykazovaly určitou tendenci k tvorbě malých shluků sazí, takže výsledné zbarvení nemělo zcela homogenní charakter.

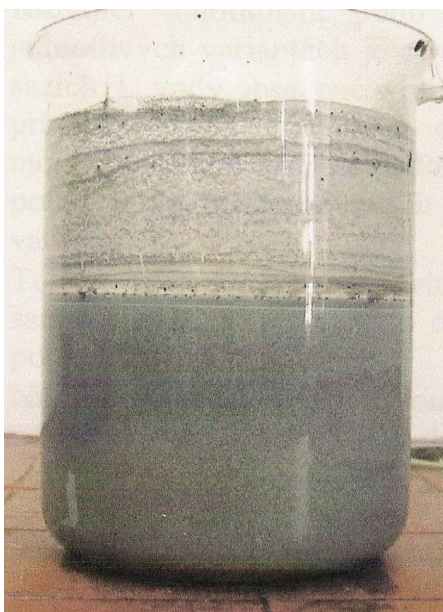
Během 30 minut došlo u všech směsí k usazení suspenze a vzniku vodné vrstvy o výšce cca 15% hladiny směsi, stabilní výšky vrstvy suspenze bylo dosaženo zhruba po dvou hodinách. Ani při usazování, případně dalším rozmíchávání nedošlo k výraznému separování vrstev obsahujících zvýšenou koncentraci vápna, resp. sazí.



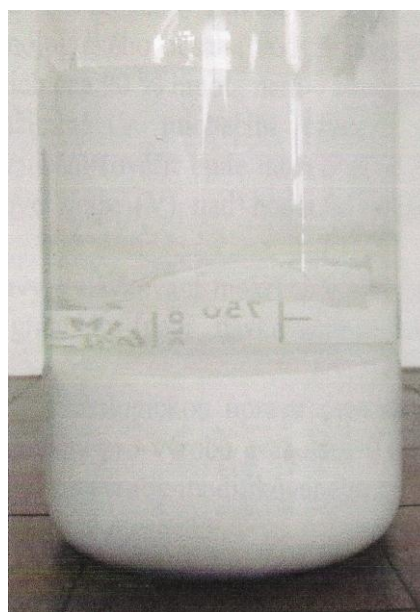
Obrázek 10- směs 1 (100% FWK po rozmíchání)



Obrázek 11- směs 6 (30% FWK po rozmíchání)



Obrázek 12- směs 7 (20% FWK po rozmíchání)



Obrázek 13- směs 8 (0% FWK po rozmíchání)

Vzhledem tomu, že při přípravě vápenného mléka dochází k vývinu tepla a případná vyšší teplota odčpavkové vody by mohla způsobit problémy, součástí tohoto experimentu bylo sledování reaktivity jednotlivých směsí. Zaměřili jsme se na dvě závislosti- na dobu, za kterou směs dosáhla teploty 60 °C a dobu, za kterou dosáhla maximální teploty. Výsledky obou měření jsou zaznamenány v tabulce (viz

Tabulka 16). Pokud vzorek směsi teploty 60°C nedosáhl, pak hodnota není uvedena.

Tabulka 16-přibližná reaktivita směsí

Vzorek	1	2	3	4	5	6	7
%FWK	100	70	50	40	30	20	0
t ₆₀ (min:s)	5:10	5:20		6:00			6:10
t _{max} (°C)	62,4	61,5		63			62,1
čas t _{max} (min:s)	10:30	9:20		8:30			8:05

Ze stanovení reaktivity vyplynulo, že směs vápenného mléka připravená za 100% sazové vody dosáhla za nejkratší dobu teploty 60°C a současně za nejdelší dobu - 10min a 30 sekund maximální teploty 62,4 °C.

5 Navržení variant řešení zpracování přebytku odpadních vod z POX

5.1 Aplikační využití technologií

Z výsledků provedených zkoušek a testů, které poukazují na úspěšné odstranění těžkých kovů a dalších kontaminujících látek, lze následně odvodit jednotlivé postupy pro úpravu odpadních vod z výroby parciální oxidace:

Technologie výroby sazí Chezacarb

- Detoxikace sazové vody
- Separace sazí
- Vysrážení vanadu ve vodách po odstranění sazí
- Separace vysráženého vanadu

Filtrační technologie

- Detoxikace sazové vody
- Vysrážení vanadu přímo v sazových vodách
- Separace sazí včetně vanadu pomocí filtrace

Modifikovaná technologie ukládání kontaminovaných vod na skládce

- Detoxikace vod z POX v trubním reaktoru
- Vysrážení vanadu v detoxikovaných vodách na výtoku z trubního reaktoru
- Separace sazí včetně vanadu a dalších těžkých kovů v úložném prostoru skládek

5.2 Varianty řešení zpracování přebytku odpadních vod

Jednotlivé navržené varianty řeší nejen snížení množství odpadních vod, ale také zvýšení jejich využití v areálu Chemopetrolu. Množství vody u jednotlivých variant je udáváné v závislosti na spotřebě vod v T700.

Varianta A

Zpracování přebytku 85 m³/h až 115 m³/h odčpavkované detoxikované vody s obsahem sazí a těžkých kovů na výstupu z bloku odčpavkování, který nebude využit v teplárně T700. Jedná se o vody bez použití recyklu WFC na POX a bez separace sazí pro Chezacarb.

Varianta B

Zpracování přebytku 85 m³/h až 115 m³/h odčpavkované detoxikované vody s nízkým obsahem sazí a nižším obsahem těžkých kovů na výstupu z bloku odčpavkování, který nebude využit v teplárně T700. Jedná se o vody bez použití recyklu a s proudem vody z výroby Chezacarb.

Varianta C

Zpracování přebytku 26,5 m³/h až 56,5 m³/h odčpavkované detoxikované vody s obsahem sazí cca 4,52 g/l a těžkých kovů na výstupu z bloku odčpavkování, který nebude využit v teplárně T700. Jedná se o vody s využitím recyklu WFC na POX a s proudem vod z výroby Chezacarb.

Varianta D

Zpracování přebytku 26,5 m³/h až 56,5 m³/h odčpavkované detoxikované vody s obsahem sazí cca 10 g/l a těžkých kovů na výstupu z bloku odčpavkování, který nebude využit v teplárně T700. Jedná se o vody s využitím recyklu WFC na POX a bez zpracování vod na výrobně Chezacarb.

Varianta E

Zpracování až 54 m³/h vod z výroby Chezacarb s nižším obsahem sazí

Varianta F

Zpracování až 58,5 m³/h kyanidových vod s vysokým obsahem kyanidů a sulfidů jinak než stávajícím způsobem (tedy v trubním reaktoru pomocí kyslíko - dusíkaté směsi).

Každá z navržených variant uvažuje snížení spotřeby všech typů odpadních vod na teplárně T700 ze 70 m³/h na 40 m³/h, kdy

- bylo použito buď souběžné nebo následné srážení kovů

- ke srážení bylo použito buď vápenné mléko nebo síran železnatý
- pro separaci sazí byly použity buď kalolisy nebo odstředivky, přičemž odvodněné saze by bylo možno využít jako přísadu do aditivovaného granulátu

Souběžným srážením je myšlen postup, kdy se do detoxikovaných odčpavkových vod nadávkuje flokulant, po proběhnutí reakce dojde k separaci sazí a kalů ze srážení na separačním zařízení společně. Výhodou je vznik jednoho typu odpadního kalu a lepší separační vlastnost sazí. Nevýhodou je velký obsah těžkých kovů v sazích, tím se snižuje možnost jejich přimíchávání do aditivovaného granulátu.

Následné srážení je postup, kdy z detoxikovaných a odčpavkových vod nejprve separujeme saze a následně ve filtrátu srážíme těžké kovy. Takto získáme dva odpadní produkty: odvodněné saze a odvodněné kaly ze srážení. Část sazí lze využít k přípravě aditivovaného granulátu.

Odčpavkování probíhá na stripovací koloně, kde dochází ke zpracování kyselých vod produkovaných jednotlivými rafinerskými jednotkami. Celý proces spočívá v tom, že ze zásobníku jsou tyto vody čerpány přes výměník tepla do stripovací kolony, v ní jsou stripovány parou v protiproudém uspořádání. Tím se oddělí kyselé plyny od odpadních vod. Ve vodách se sníží množství amoniaku a sulfanu. Odpadní vody mohou být opětovně využity jako procesní vody, kyselé plyny se vedou na jednotku výroby síry.

Aditivovaný granulát vzniká smícháním všech druhů popelovin s vodou. Vzhledem k obsahu CaO v popelovinách dochází při kontaktu s vodou k reakci a následnému tvrdnutí směsi. Tento výrobek lze využít ve stavebnictví.

Použitím vápenného mléka dostatečně srážíme vanad i nikl, jeho nevýhodou je však velké množství vznikajících odpadních kalů a vysoké pH odpadních vod po srážení. V porovnání s vápenným mlékem je srážení síranem železnatým vhodnější díky menšímu obsahu odpadních kalů, nevýhodou závislost dávky železa na obsahu vanadu a pH vody. Protože srážením síranem železnatým se výrazně nemění pH odpadních vod, nebude potřeba upravovat jejich pH před případným vypouštěním do kanalizace. Odpadní kaly z tohoto procesu nebude možné vzhledem ke zbytkovému obsahu železa, vanadu a niklu použít do aditivovaného granulátu, dalo by se uvažovat o využití kalů coby suroviny pro výrobu vanadu.

K procesu odvodňování jemnozrnných materiálů se využívají kalolisy nebo odstředivky. Principem odvodňování pomocí kalolisů je odvodňování za zvýšeného tlaku, podle typu konstrukce dělíme kalolisy na rámové a komorové. Rámové kalolisy sestávají ze střídavě zavěšených rámců, na nichž jsou zavěšeny plachetky zachytávající pevné částice suspenze, a desek zavěšených na vodorovné tyči. Filtrát pak volně stéká do sběrných kanálků a z nich pak do sběrného žlabu. Použití kalolisů je vhodné pro proces s následným srážením těžkých kovů pomocí síranu železnatého. Jejich výhodou je odvodnění sazí na sušinu cca 18 % a také v možnosti separace nižších koncentrací sazí.

Odstředivky využívají odstředivé síly při rotaci materiálu. Pro jemnozrnné materiály se často používají plnoplášťové sedimentační odstředivky, tzv. Decantery. Jejich výhodou je kontinuální provoz, nevýhodou nižší sušina odvodněných sazí- cca 8%. Varianta A předpokládá jejich použití při procesech srážení těžkých kovů z kontaminovaných vod vápenným mlékem. Při odvodňování směsného kalu (saze + kaly ze srážení) Decanterem je pravděpodobné navýšení sušiny na 20-30%.

5.3 Technické zhodnocení navržených variant

V přílohách 3 a 4 jsou uvedeny hodnoty jednotlivých variant při měnících se parametrech

- Množství znečištěných vod
- Použitý typ flokulantu (vápenné mléko V nebo FeSO_4)
- Použitý proces srážení (následné nebo souběžné)
- Použitý typ separátoru (kalolis K nebo odstředivka O)

Varianta A:

V předešlé kapitole již bylo naznačeno, že hodnoty nastavené pro sušinu odvodněných sazí jsou doporučené dodavateli technologií a to tak, že pro sušinu odvodněnou pomocí kalolisů je to hodnota 18%, pro sušinu odvodněnou pomocí odstředivek 8% vzhledem k předpokladu možnosti využití odvodněných sazí k přípravě aditivovaného granulátu.

Sušina odvodněných kalů ze srážení vápenným mlékem je nastavena na 23% pro případ, že by se tento odpad dále využíval v procesu odsíření jako méně reaktivní vápenné

mléko. Sušina odvodněných kalů ze srážení síranem železnatým je nastavena na 35%, tyto odpady bude zřejmě možné jen skládkovat.

Z dlouhodobých měření bylo zjištěno, že

- při následném srážení sazových vod se síranem železnatým obsahují kaly cca 100 mg/l vanadu, 35 mg/l niklu a 35 mg/l železa. Při produkci sazových vod 96,5 m³/h a za kontinuálního provozu vznikne za rok zhruba 84,5 t vanadu, 30 t niklu a 30 t železa. Z tohoto celkového množství odejde část kovů v sazových vodách na T 700, část se saze při jejich separaci. Na kaly zbude zhruba 0,11 až 0,16 t/den, což představuje 110 až 116 g/kg vanadu.
- při souběžném srážení je obsah vanadu ve směsných kalech cca 1,2 – 2,4 g/kg.

Rozpisy jednotlivých bilančních variant pro metodu následného srážení jsou uvedeny v příloze č.3, pro metodu souběžného srážení v příloze č.4. Porovnáním hodnot pro obě konkurenční metody je zřejmé, že množství kalu je v případě použitého vápenného mléka a souběžného srážení vyšší než při srážení síranem železnatým. Navíc dochází ke zbytečnému mísení kyanidových a sazových vod. Kyanidové vody neobsahují saze a těžké kovy a amoniakální dusík v množství splňujícím limit k vypouštění na BIC. Vhodnější než plánované úpravy těchto směsných kontaminovaných vod bude pouhá detoxikace.

Varianta B

Tato varianta se liší od předešlé průměrnou koncentrací sazů, neboť se jedná o směs vody kyanidové, sazové a proudu z Chezacarbu. Jejich koncentrace se pohybuje kolem 2,82 kg/m³.

- při následném srážení je za daných podmínek při dlouhodobějším měření zjištěno v kalech cca 110 – 160 g/kg
- při souběžném srážení je obsah vanadu v kalech cca 2,6 – 5,2 g/kg

Z přílohy č. 3 je zřejmé, že i v tomto případě se jedná o variantu, která není optimální pro uvedení do provozu, závěr je totožný jako u varianty A.

Varianta C

Jedná se o zpracování menšího objemu přebytku směsných kontaminovaných vod s proudem vody z Chezacarbu, kdy koncentrace sazů je cca 4,52 kg/m³.

- v průběhu následného srážení se do kalů dostane zhruba 100 – 466 g/kg vanadu
- souběžným srážením je pak obsah vanadu v kalech cca 1,8- 9 g/kg

Řešení uvedená v příloze č.3 porovnávají jednotlivé možnosti použitých technologických postupů dle vznikajících odpadních produktů. Chceme-li splnit kritérium co nejnižšího množství anorg. kalu, pak výhodnější je použít ke srážení síran železnatý. Vzhledem k tomu, že mísíme vody podobných typů lišící se jen množstvím sazí, účinnější bude současně využít recyklu kyanidových vod nebo jejich samostatnou detoxikaci, případně využít vzniklé kaly jako příměs do aditivovaného granulátu.

Varianta D

Jedná se o zpracování menšího objemu přebytku kontaminovaných vod jediné kvality. Množství kovů v kalech během obou metod srážení jsou tyto:

- následné srážení – cca 100 – 466 g/kg vanadu
- souběžné srážení – 0,8 – 4 g/kg vanadu

Závěry výpočtu jednotlivých parametrů uvedených v příloze č.3 opět naznačují vhodnost využití síranu železnatého a stejně jako varianta C je toto řešení vhodné v případě, kdy využijeme současně recyklu kyanidových vod nebo jejich samostatnou detoxikaci.

Varianta E

Tato varianta týkající se zpracování pouze jednoho druhu vod- z výroby Chezacarbu je řešená jen ve 4 podvariantách, kdy pro všechny platí stejné kroky předúpravy, tedy detoxikace vod z výroby neoxidovaných sazí v samostatném reaktoru určeném pouze pro detoxikaci těchto vod a samostatné odčpavkování na stripovací koloně pro oxidované a detoxikované vody z výroby Chezacarbu.

Rozdíl mezi vodami z výroby sazí a sazovými vodami z POX je pouze v nižším obsahu sazí, další znečištění je stejné a proto pro jejich dekontaminaci je potřeba provést úpravy ve stejném měřítku. V samostatných zařízeních by probíhala detoxikace i odčpavkování. Oddělení vod obsahujících uhlovodíky a vod bez uhlovodíků v průběhu odčpavkování by bylo přínosem, ale náklady na investice toto pozitivum nevyrovnají. Úspornější bude čištění vod z výroby Chezacarbu společně se sazovými vodami.

Varianta F

V případě řešení této varianty byly zvoleny dva možné postupy. První se týká detoxikace vod pomocí chlornanu v alkalickém prostředí, kdy výhodou jsou nižší investiční náklady, ale nevýhodou dávkování velkého množství chemikálií. Druhý postup řeší detoxikaci pomocí ozónu. V tomto případě se do vod chemikálie nepřidávají a také nevznikají žádné nerozpuštěné látky.

Chlornan sodný je chemicky nestabilní látka, která se často používá k dezinfekci vod. Protože jeho přítomnost zvyšuje pH roztoku, je nutné při jeho používání pH snižovat. K tomuto účelu lze používat kyselinu chlorovodíkovou. Při detoxikaci vod chlornanem se pH vod musí pohybovat kolem 12, po detoxikaci poklesne na cca 10-11. Vzhledem k tomu, že předčištěné kyanidové vody budou vypouštěny na biologickou čistírnu, musíme do technologie úpravy zařadit úpravu kyselinou na $\text{pH} = 9$. Nerozpuštěné látky budou zachycovány na filtrech, vody společně se sazovými vodami projdou některou ze separačních metod.

Ozón je jedním z nejsilnějších oxidačních činidel, jeho molekula O_3 je v ovzduší nestabilní- rozkládá se zpět na kyslík. Stejně jako chlornanu ho lze úspěšně použít pro čištění odpadních vod (nejen pitných). Ozonizace je sice finančně náročnější než použití chlornanu, ale s ohledem na zdravotní rizika je vhodnější. Pro provoz ozonizace je nutný zdroj ozónu, ten se vyrábí v generátorech ozonu ze vzdušného kyslíku.

Pro detoxikaci ozónem jsou navrženy dvě varianty

- úplná detoxikace – reakční doba 50 minut
- částečná detoxikace – reakční doba 25 minut

V průběhu detoxikace dochází k uvolňování kyanovodíku, pH sazových vod se tedy musí pohybovat v alkalické oblasti. Při detoxikaci pH mírně poklesne (asi na 10,5), stejně jako u chlornanu bude tedy potřeba pH upravit pomocí kyseliny na $\text{pH}=9$ s ohledem na následné vypuštění vod na biologickou čistírnu. Během neutralizace se neuvolňují žádné nerozpuštěné látky, z toho důvodu není třeba do technologie zařadit separační procesy.

Úplnou detoxikací budou koncentrace kyanidů a sulfidů sníženy prakticky na nulu. Proto pak lze předčištěné vody vypustit na čistírnu, případně je využít jako záměsové vody na teplárnu nebo jako vody do pračky kyanovodíků. Částečnou detoxikaci bychom mohli

využít v případě, že by postačovalo snížení koncentrace kyanidů na méně než 10 mg/l. Toto však nepostačuje jako podmínka pro vypouštění na čistírnu (nutná koncentrace je 0 mg/l). Vody by se daly využít v recyklu.

Za předpokladu využití kyanidových vod v recyklu na výrobně POX lze doporučit k občasné detoxikaci technologie oxidace kyanidů a sulfidů chlornanem v alkalickém prostředí.

6 Závěr

Detoxikace odpadních vod je provozně realizovatelná pomocí trubních reaktorů (stávající stav), míchaných reaktorů, případně jejich kombinací. Úroveň dosahovaných účinností oxidace vanadu z nerozpustné formy do rozpustné v poloprovozních zkouškách byla srovnatelná, velikost účinnosti bude závislá tedy jen na dodržování optimálních procesních podmínek v závislosti na typu použitého reaktoru.

Demetalizace, tj. odstranění těžkých kovů z kontaminovaných vod výroby POX pomocí srážení těchto kovů se solemi železa je aplikovatelná pro všechny typy kontaminovaných vod - tedy sazových, i směsných kyanidových a sazových, i pro oba typy technologií. Dosahovaná účinnost demetalizace je závislá na poměrovém množství Fe:V a pH vod, ale není závislá na době kontaktu flokulantu a kontaminovaných vod. Jako flokulantu lze úspěšně použít jak FeCl_3 , tak FeSO_4 , jeho potřebné množství se snižuje při úpravě vody na $\text{pH}=6$.

Pro aplikaci jednotlivých technologií úpravy odpadních vod z výroby POX nebudou postačovat technologická zařízení, která má Unipetrol k dispozici. Bude potřeba zakoupit vhodné separační technologie pro separaci nerozpuštěných látek i separaci kalů, technologie pro dočištění odpadních vod po srážení těžkých kovů, míchací zařízení pro výrobu granulátu, technologie na detoxikaci kyanidových vod apod. Další náklady představují ceny chemikálií a provozních médií, ceny energií, ceny za uložení odpadních produktů a látek na skládku.

Provedeme-li odhad nákladů na jednotlivé varianty, pak se v současné době jako nejvýhodnější jeví využívání recyklace kyanidových vod s možností jejich detoxikace pouze v době zarážky nebo při poruchách, které znemožní provoz recyklu. Sazové vody by byly zpracovávány na T 700. V případě kontinuálního provozu detoxikace lze soustředit veškeré druhy odpadních vod do jednoho místa, nejprve je podrobit postupnému předčištění a poté separovat nerozpuštěné látky. Tento proces řeší varianta E.

Vzhledem k jedinečnosti odpadních vod z výroby POX však lze předpokládat, že v dohledné době budou navrženy a ověřeny další technologie, které lze s úspěchem využít pro jejich likvidaci a případnou využitelnost.

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1-schéma parciální oxidace těžkých ropných olejů</i>	<i>4</i>
<i>Obrázek 2- filtrace za sníženého tlaku</i>	<i>9</i>
<i>Obrázek 3- princip metody AAS</i>	<i>10</i>
<i>Obrázek 4-detoxikovaná FWK bez úpravy pH po 1 hodině sedimentace</i>	<i>14</i>
<i>Obrázek 5- detoxikovaná FWK pH=6,5 po 1 hodině sedimentace</i>	<i>14</i>
<i>Obrázek 6-FWK po separaci sazí po 1 hodině sedimentace</i>	<i>15</i>
<i>Obrázek 7- FWK po separaci sazí po 3 hodinách sedimentace</i>	<i>15</i>
<i>Obrázek 8- kalolis</i>	<i>16</i>
<i>Obrázek 9-grafy závislosti účinnosti demetalizace na množství flokulantu</i>	<i>19</i>
<i>Obrázek 10- směs 1 (100% FWK po rozmíchání</i>	<i>25</i>
<i>Obrázek 11- směs 6 (30% FWK po rozmíchání)</i>	<i>25</i>
<i>Obrázek 12- směs 7 (20% FWK po rozmíchání)</i>	<i>25</i>
<i>Obrázek 13- směs 8 (0% FWK po rozmíchání)</i>	<i>25</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1- analytické hodnocení odebraných vzorků</i>	<i>11</i>
<i>Tabulka 2- analytické hodnocení vod z POX po oxidaci-vody ke zkouškám.....</i>	<i>11</i>
<i>Tabulka 3-souhrn změn ve složení kontaminovaných vod v průběhu detoxikace.....</i>	<i>12</i>
<i>Tabulka 4-charakteristika testované FWK</i>	<i>13</i>
<i>Tabulka 5- výsledky testů odstranění vanadu-FWK s obsahem sazí.....</i>	<i>13</i>
<i>Tabulka 6- závislost účinnosti odstranění těžkých kovů na typu kontamin.vod a typu flokulantu za použití různých technologií v rel %</i>	<i>17</i>
<i>Tabulka 7- závislost účinnosti odstranění těžkých kovů na pH kontamin.vod a typu flokulantu</i>	<i>17</i>
<i>Tabulka 8- vliv množství flokulantu u filtrační technologie</i>	<i>18</i>
<i>Tabulka 9- vliv množství flokulantu u technologie výroby sazí</i>	<i>19</i>
<i>Tabulka 10- vliv doby srážení -filtrační technologie.....</i>	<i>20</i>
<i>Tabulka 11- vliv doby srážení- technologie výroby sazí</i>	<i>21</i>
<i>Tabulka 12- účinnost v rel. %.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabulka 13- charakteristika testované sazové vody</i>	<i>22</i>
<i>Tabulka 14- obsah kovů při klesající teplotě</i>	<i>22</i>
<i>Tabulka 15- receptura přípravy směsí vápenného mléka</i>	<i>24</i>
<i>Tabulka 16- přibližná reaktivita směsí.....</i>	<i>26</i>

SEZNAM PŘÍLOH

***Příloha 1-** hodnocení vlivu typu i pH kontaminovaných vod a typu flokulantu- Filtrační technologie*

***Příloha 2-** hodnocení vlivu typu i pH kontaminovaných vod a typu flokulantu- Technologie výroby sazí*

***Příloha 3-** rozpis bilančních variant- následné srážení*

***Příloha 4-** rozpis bilančních variant- souběžné srážení*

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- 1 BLAŽEK J., RÁBL V. : *Základy zpracování a využití ropy*, 2. vydání Praha : VŠCHT Praha, 2006, 254 stran, ISBN 80 – 7080 – 619 – 2
Dostupné na WWW : http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-619-2/pages-pdf/009.html
- 2 KOLÁŘ K., KODÍČEK M., POSPÍŠIL J.: *Chemie organická a biochemie pro gymnázia*: SPN Praha 2006
- 3 HORÁK J., KLUSOŇ P, LINHART I.: *Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky*, 1. vydání Praha: VŠCHT Praha, 2004, 187 stran, ISBN 80-7080-548-X
Dostupné na WWW : http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-548-X/pages-img/
- 4 JELÍNEK L. a kol. : *Desalinační a separační metody v úpravě vody*, 1.vydání Praha VŠCHT Praha, 2009, 172 stran, ISBN 978-80-7080-705-7
Dostupné na WWW: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-705-7/pages-img/index.html
- 5 Sbírka zákonů č. 294/2005 – *Vyhláška o ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady*
- 6 Internetové stránky :
<http://www.rmi.cz/>
http://www.eurochem.cz/polavolt/anorg/obory/petrochemie/mazut/analyticke_metydy.htm
<http://www.ceskarafinerska.cz/cz/index.aspx>
<http://www.envites.cz/>
<http://www.technic.alvo.cz/?page=309&language=cz>
<http://www.e-voda.cz/inzerat/414/voda-cz-s-r-o>
<http://www.geosan.cz/c/>
http://www.ceskarafinerska.cz/data/documents/zprava_hseq_2007.pdf
<http://www.ippc.cz/soubory/rafinerie/rafinerie.html>
<http://www.kch.zcu.cz/cz/kfs/SKRIPTACHPRC.pdf>
<http://www.unipetrolrpa.cz/cs/index.html>
<http://cs.wikipedia.org>
<http://www.ped.muni.cz/wchem/>
<http://spa.upce.cz/publikace.htm>
<http://www.ecmost.cz/>
<http://www.petroleum.cz/>
http://www.odpadoveforum.cz/symposium/program_texty08.html
<http://www.ozonzlin.cz/>
<http://www.vodik.wz.cz/>
<http://www.h2bus.cz/>
<http://www.lifetech.cz/>

